

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

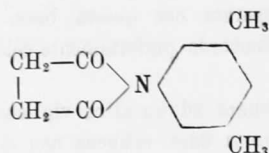
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

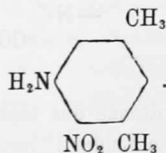
1896

La differenza di comportamento nella nitratura tra il derivato acetilico e benzoilico da una parte e quello succinilico dall'altra non può dipendere da una diversità di funzione chimica tra i gruppi, ma bensì deve esservi una ragione sterica. Noi sappiamo che nitrando un derivato parabisostituito, quando ambedue i sostituenti sono della medesima classe, il gruppo nitro va vicino (in posizione orto) al gruppo più piccolo (1).

In seguito a questo risultato noi abbiamo tentato di nitrare la succinimide



nella speranza che il gruppo nitro entrasse a preferenza tra i due metili. L'esperienza ha dimostrato la formazione di due nitroderivati, di cui uno dava una nitroxilidina non conosciuta. Nitrando la metaxilidina simmetrica, si forma secondo Nölting e Forel (2) soltanto il composto



Se l'esperienza non ha completamente corrisposto allo scopo, pure essa rende probabile che nella nitratura di un derivato acido della metaxilidina simmetrica, opportunamente scelto, si possa giungere ad introdurre il gruppo nitro tra i due metili e arrivare così facilmente alla metaxilidina vicinale il cui studio dettagliato sarebbe sotto molti riguardi veramente interessante.

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi* (3). Memoria di G. ODDO e C. MANUELLI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sono descritti nella letteratura diversi processi per preparare le anidridi degli acidi mono e bibasici. Alcuni consistono nella eliminazione diretta di una molecola di acqua relativamente da due o da una molecola di

(1) Lellmann, *Principien der organischen Synthese*, Introduzione; Kehrmann, Ber. XXIII, 130 (1890).

(2) Loc. cit., pag. 2679.

(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico dell'Università di Roma.

acido per l'azione dei disidratanti, come l'anidride fosforica, il cloruro di acetile, l'anidride acetica ecc.

Questo processo di disidratazione o non si compie, o con molta difficoltà e scarso rendimento negli acidi monobasici; per i bibasici dipende essenzialmente dalla distanza dei due carbossili tra di loro e dalla presenza di catene laterali unite agli atomi di carbonio intermedi. Così alcuni di quelli in cui i due carbossili sono in posizione 1, 4 per semplice riscaldamento eliminano una molecola di acqua.

Si conosce poi una serie di processi indiretti che vengono adoperati specialmente per gli acidi monobasici, come quello dell'azione sui sali dei cloruri degli acidi organici, sieno essi preparati o si formino nella prima fase della reazione facendo agire sui sali il triclorigenere o l'ossicloruro di fosforo; l'azione dei cloruri acidi sui nitrati dei metalli pesanti, sui nitriti e così via.

In tutti questi processi però è degno di nota che si è avuto il maggiore scrupolo nel fare compiere la reazione al riparo di qualunque traccia di umidità, impiegando quindi i sali fusi, ed ove occorressero, solventi anidri.

Si conoscono tuttavia alcune anidridi di acidi bibasici abbastanza stabili rispetto all'acqua; basterà citare la ftalica e la canforica, e finalmente di alcuni acidi bibasici si conoscono gli eteri ed i sali, quando però si vogliono mettere in libertà gli acidi precipitano le anidridi. Ciò avviene in generale per gli acidi maleici bialchilati, come il dimetilmaleico o pirocinconico, il metiletilmaleico, il dietilmaleico o xeronico.

Avendo uno di noi ⁽¹⁾ ottenuto dal mononitrile dell'acido canforico l'anidride corrispondente agitando a temperatura ordinaria per qualche minuto la soluzione acquosa e leggermente alcalina del sale potassico con la quantità calcolata di anidride acetica, abbiamo ricercato se questa reazione singolare poteva estendersi ad altri acidi.

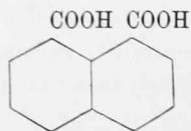
I risultati ai quali siamo arrivati coi tentativi che finora abbiamo potuto eseguire, ci conducono ad ammettere che l'anidride acetica agisce sulle soluzioni acquose e leggermente alcaline degli acidi in condizioni speciali, delle quali la fondamentale è la distanza o tra i due carbossili, o tra un carbossile e l'atomo di carbonio che porta un altro radicale come — OH, — NH², ≡ N.

Gli acidi bibasici nei quali la distanza tra i due carbossili è 1, 4 danno l'anidride e così dalla soluzione del sale sodico dell'acido o-ftalico neutra o leggermente alcalina, per l'aggiunta della quantità calcolata di anidride acetica precipita dopo qualche istante di agitazione la quantità teorica di anidride ftalica; lo stesso avviene per l'acido succinico, mentre gli acidi ossalico, malonico, glutarico, m-ftalico, p-ftalico precipitano inalterati od allo stato di sale.

(1) Gazz. chim. ital., 1896, I, pag. 405.

Quando questi acidi bicarbossilici 1, 4 contengono delle catene laterali, si ottengono o no le anidridi secondo la natura della catena; se questa è un alchile l'anidride si forma, così l'acido metilsuccinico ci ha fornito l'anidride con una certa maggior facilità del succinico. Se è un radicale negativo gli acidi riprecipitano inalterati od allo stato di sale. Questo fatto abbiamo constatato con gli acidi ossi, biossi, amido succinici, e quello che è più notevole col nitroortoftalico 1, 2, 3. Abbiamo tentato inoltre l'acido acetondicarbonico con risultato negativo.

L'unica eccezione che abbiamo riscontrato finora è nell'acido naftalico



il quale fornisce come lo ftalico quantitativamente e subito l'anidride. Questa eccezione però non è che apparente, e basterà ricordare i lavori di Ekstrand sugli acidi nitronaftoici (1) e di Bamberger e Philip (2) sulla costituzione dell'acenaftene e dell'acido naftalico per concludere con questi chimici che i derivati $\alpha_1 - \alpha_1$ della naftalina, o *periderivati*, secondo l'espressione di Bamberger, si comportano come i composti ortobisostituiti aromatici (3).

Tra gli acidi bicarbossilici di costituzione sconosciuta, l'unico che abbiamo finora sperimentato è il canforico; basta agitare un poco la soluzione acquosa neutra o leggermente alcalina del sale sodico con anidride acetica perchè precipiti subito e completamente l'anidride canforica.

Potrà da questo fatto argomentarsi che i carbossili stanno in posizione 1, 4?

Una notevole conferma sulla influenza della distanza 1, 4 sul comportamento della anidride acetica sulle soluzioni acquose neutre o leggermente alcaline dei sali l'abbiamo ottenuta studiando gli acidi monocarbossilici.

Gli acidi propionico, palmitico, benzoico, cinnamico, nitrobenzoici non danno l'anidride.

Dei tre acidi amminobenzoici l'orto ed il para precipitano allo stato di acetati, il meta invece fornisce l'acetilderivato.

Similmente dei tre acidi ossibenzoici l'orto ed il para restano inalterati, mentre il meta dà anch'esso l'acetilderivato.

(1) Ber. XVIII. 2881.

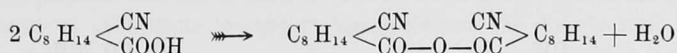
(2) Ber. XX, 237.

(3) Bamberger (l. c., pag. 241, nota 1^a) dice: « Die Periderivate zeigen die Functionen der Ortdervative in noch viel ausgeprägterem Maasse als diese selbst. Das ergibt in Vergleich der Peri-Amidonaphtoësäure mit der Antranilsäure, der Naphtalsäure mit der Phtalsäure, der Naftalintetracarbonsäure mit Piromellitsäure etc.

Dei cianobenzoici viceversa il meta resta inalterato e l'orto dà la ftalimide (l'acetilftalimide si idrolizza facilmente). Il para non l'abbiamo studiato.

Negli acidi amino e ossibenzoici la posizione 1, 4 tra il carbossile ed il carbonio che porta l'altro radicale si ha nella posizione *meta*, mentre nel cianobenzoico sussiste nella posizione *orto*.

Fra gli acidi di costituzione sconosciuta rammenteremo il mononitrile dell'acido canforico che, come abbiamo detto precedentemente, fornisce con questo processo l'anidride:



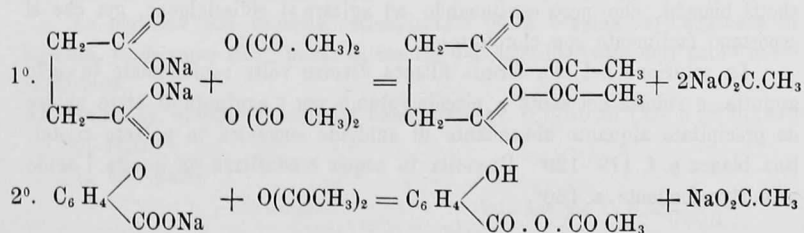
Anche questo comportamento unito alla formazione dell'anidride canforica tenderebbe a dimostrare la posizione 1-4 dei due carbossili dell'acido canforico, e che quindi l'ossigeno chetonico della canfora si trova in un tetrametilene; così si spiegherebbe anche perchè questo nucleo appunto ha una grande tendenza ad aprirsi, come ha dimostrato recentemente uno di noi (1) che agitando la soluzione acquosa alcalina dell'isonitrosocanfora con anidride acetica ottenne il mononitrile dell'acido canforico:



Concludendo, dalle esperienze che abbiamo sino ad ora eseguite si potrebbe ricavare che l'azione della anidride acetica sulle soluzioni neutre o leggermente alcaline dei sali si svolge in funzione della distanza 1, 4 degli atomi di carbonio, distanza, che, come è noto, è quella che stereometricamente avvicina di più i radicali legati a tali atomi di carbonio.

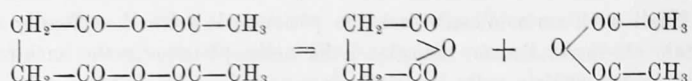
Occorrono però molte altre esperienze per dare a queste poche osservazioni il valore di una legge.

L'interpretazione dell'andamento del processo è molto semplice. L'anidride acetica agendo sui sali forma le anidridi miste:



(1) Gazz. chim. ital., 1896, vol. I, pag. 406.

Le anidridi miste però sono instabili, come ha recentemente dimostrato Rousset (1), e si decompongono nelle due anidridi semplici:



se queste hanno, come nel caso in cui i carbossili sono in posizione 1-4, la tendenza a formarsi; ovvero si trasformano nelle forme tautomere stabili che sono gli acetilderivati:



se l'altro radicale per la vicinanza si presta a tale desmotropia. In tutti gli altri casi le anidridi miste che molto probabilmente si formeranno sempre nella prima fase si disassociano semplicemente idrolizzandosi.

La reazione l'abbiamo eseguita sempre su piccole quantità di acido (da 2 a 10 grammi) disciolti nella quantità calcolata o leggermente in eccesso di soluzione di idrato sodico concentrata; abbiamo aggiunta la quantità calcolata di anidride acetica e quindi agitato sino a farne quasi scomparire l'odore, quando l'anidride che si formava era abbastanza stabile e si poteva separare per filtrazione. Nei casi nei quali l'anidride formata si idratava facilmente l'abbiamo asportata subito con cloroformio. Il solvente e l'eccesso di anidride acetica venivano scacciati nel vuoto, alla temperatura ordinaria lasciando a lungo il residuo su potassa e paraffina.

1. Anidride succinica.

Operando come si è detto sopra, dopo aver agitato pochi minuti in imbuto a rubinetto l'anidride acetica col sale sodico dell'acido (5 gr. di acido) e mantenendo il tutto freddo sotto un getto di acqua, si separano dei fiocchetti bianchi, che però continuando ad agitare si ridisciolgono, ma che si asportano facilmente con cloroformio.

La soluzione nel cloroformio filtrata diverse volte rapidamente su carta asciutta, e ridotta nel vuoto a piccolo volume, per l'aggiunta di etere anidro da precipitato alquanto abbondante di anidride succinica in polvere cristallina bianca p. f. 119°-120°. Disciolta in acqua cristallizza da questa l'acido primitivo, fondente a 180°.

(1) Bull. Soc. ch., serie 3^a, XIII, 330.

2. *Anidride dell'acido monometilsuccinico.*

Operando come per l'acido succinico si separano delle goccioline leggermente giallognole che sono asportate dal cloroformio. Scacciato questo e l'eccesso di anidride acetica che ancora non ha preso parte alla reazione nel vuoto, rimane un liquido denso che cristallizza solamente in miscuglio frigorifero, e cristallizzato fonde verso 30°; trattato con acqua ridà l'acido primitivo fondente a 110°-112°.

3. *Anidride dell'acido ortoftalico.*

Aggiungendo alla soluzione del sale sodico neutra o leggermente alcalina la quantità calcolata di anidride acetica, basta agitare pochi istanti perchè si formi un abbondante precipitato bianco fioccoso che diventa tosto cristallino. Raccolto su filtro e lavato fonde a 128°. Il rendimento è pressochè teorico.

4. *Anidride dell'acido naftalico α, α_1 .*

La reazione avviene con la medesima facilità che per l'acido ortoftalico. Il precipitato bianco abbondante, che subito si forma, raccolto e lavato con acqua fonde a 226°. Da questo abbiamo riottenuto l'acido che verso 150° si decompone nuovamente in acqua e nell'anidride. Qui pure il rendimento è pressochè teorico.

5. *Anidride dell'acido canforico.*

La reazione si compie come per gli acidi ftalico e naftalico. Così in poco tempo si possono trasformare grandi quantità di acido in anidride canforica: punto di fusione 222°.

Questo metodo di preparazione di anidridi si potrà forse impiegare per separare questi 3 acidi da miscugli complessi.

6. *Acetilderivato dell'acido m.ossibenzoico.*

Trattato il sale sodico con l'anidride acetica nel solito modo, agitando lungamente, il liquido diviene lattiginoso e l'etere ne estrae la parte oleosa formatasi. Scacciato il solvente e lasciando il residuo nel vuoto su potassa sino a che l'odore dell'anidride acetica è scomparso, si ha un prodotto oleoso che solidifica lentamente. Col cloroformio siamo riesciti a separarla in due porzioni, di cui l'una solubilissima e l'altra meno.

La porzione più solubile, cristallizzata dalla benzina con l'aggiunta di ligroina, fonde verso 125°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m.ossibenzoico.

All'analisi gr. 0,3500 di sostanza hanno dato gr. 0,7750 di CO₂ e gr. 0,1449 di H₂O.

In 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_8H_6 \begin{matrix} O.CO.CH_3 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$
C	60,40	60,00
H	4,60	4,44

La porzione meno solubile è costituita da acido inalterato, che cristallizzato dall'acqua fonde a 200°.

7. *Acetilderivato dell'acido m.amidobenzoico.*

Dopo pochi minuti di agitazione del miscuglio della soluzione del sale sodico e di anidride acetica si ha un precipitato abbondante bianco che raccolto su filtro, lavato bene e seccato fonde verso 250°. Se non si agita sino a che più non si senta l'odore dell'anidride acetica, il liquido filtrato continua lentamente a separare dei cristalli fondenti pure verso 250°.

Il prodotto sciolto in alcool assoluto e precipitato con ligroina, oppure cristallizzato dall'alcool assoluto, o dall'acqua fonde a 250°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m.amidobenzoico:

all'analisi gr. 0,1569 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto misurati a 20° e 758^{mm}.

In 100 parti.

	trovato	calcolato per $C_8H_7\begin{matrix} \text{NH.CO.CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
N	8,13	7,82

8. *Imide dell'acido ortoftalico dall'acido o.cianobenzoico.*

L'acido fu preparato col metodo di Sandmeyer e l'olio ottenuto disciolto negli alcali a freddo fu agitato con anidride acetica ed estratto con etere.

La soluzione eterea evaporata lascia un residuo cristallino che fuse a 225° e cristallizzato dall'acqua fuse a 227°. Il prodotto era quindi l'imide dell'acido o.ftalico.

Fisiologia. — *Alcune ricerche calorimetriche su una marmotta.* Nota del dott. U. DUTTO, presentata dal Socio LUCIANI.

Sullo strano fenomeno dell'ibernazione alla quale vanno soggetti anche parecchi animali che occupano un alto gradino nella scala zoologica, sono state fatte, specialmente in questo secolo, numerose e svariate ricerche, sia per studiarlo nei particolari, sia per trovarne le cause.

Mangili (1) e Saissy (2), per non ricordare le più antiche osservazioni di Buffon (3), Spallanzani (4) ed Hunter (5), dopo avere descritto la vita ed i costumi

(1) G. Mangili, *Saggio di osservazioni per servire alla storia dei mammiferi soggetti a periodico letargo.* Milano, 1805. *Ueber den Winterschlaf der Thiere*, Reil's Archiv für Physiologie, B. VIII, S. 427.

(2) A. Saissy, *Recherches sur la physique des animaux hibernans; Untersuchungen über die Natur der Winterschlafenden Säugethiere.* Reil's Archiv für Physiologie, B. XII, S. 293.

(3) Buffon, *Histoire naturelle*, 1749.

(4) L. Spallanzani, *Opuscoli di fisica animale e vegetale.* (Modena 1780).

(5) J. Hunter. Works. IV.